

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

①1 N° de publication :
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction.)

2.057.816

②1 N° d'enregistrement national :
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

n° 70 27 852

①5 BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE
PUBLICATION

②2 Date de dépôt..... 28 juillet 1970, à 16 h 25 mn.
Date de la décision de délivrance..... 26 avril 1971..
Publication de la délivrance..... B.O.P.I. — «Listes» n. 20 du 21-5-1971.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl.).. B 29 f 3/00.

⑦1 Déposant : Société dite : ALLIED CHEMICAL CORPORATION. Constituée selon les lois
de l'État de New York, USA, résidant aux États-Unis d'Amérique.

⑦4 Mandataire : Cabinet Chereau, Conseils en brevets d'invention, 4, rue Quentin-Bauchart,
Paris (8).

⑤4 Procédé d'extrusion de mélange de polymères non compatibles.

⑦2 Invention de :

③3 ③2 ③1 Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le
28 août 1969, n. 853.907 aux noms de Hsin Lang Li, Dusan Ciril Prevorsek et
Peter Petersen.*

La présente invention concerne l'extrusion d'objets en forme constitués par des polymères thermoplastiques de synthèse, et notamment, l'extrusion de mélanges de polymères incompatibles de façon à former un produit sensiblement homogène.

5 On sait fabriquer des filaments, des pellicules et autres produits en extrudant des matières fondues ou des solutions de mélanges incompatibles de polymères à travers un orifice. Les produits à deux ou plusieurs composants obtenus donnent souvent une combinaison de propriétés unique qu'on ne peut atteindre avec un
10 seul composant. De tels mélanges extrudés trouvent leur application sous forme de fibre, de pellicule, de fil. et de ruban. Comme mélange typique de polymères utiles sous forme de mélange, on connaît par exemple les mélanges polyesters-polyamide, polyoléfine-polystyrène, polypropylène-acétate polyacrylique, polyester-polyamide-polyoléfine, polyamide-polyoléfine, et analogue.

Lors de la préparation de produits en forme à partir de mélanges de deux ou plusieurs polymères incompatibles, il est essentiel pour obtenir une résistance, une perméabilité, et d'autres propriétés dépendant du but poursuivi à leur valeur optimum, que
20 la matière extrudée soit formée de particules uniformément dispersées et finement divisées dont les diamètres sont de l'ordre de 1 micron ou moins. On contrôle la finesse de la dispersion par divers facteurs, tels que la viscosité relative des éléments, le taux de cisaillement dans l'extrudeuse, la dimension des particules
25 fournies à l'extrudeuse, le temps de résidence dans la zone de mélange et dans la zone comprise entre la zone de mélange et la filière de sortie, la porosité des filtres et analogue. Lorsqu'on prépare des compositions de mélanges de polymères incompatibles, il ne suffit pas de mélanger vigoureusement les polymères fondus pour
30 obtenir la dispersion désirée ; il faut aussi empêcher la coalescence des particules dispersées et réduire les modifications de structure dans la matière fondue dans les zones de faible rupture qui existent entre l'extrémité de la vis et la sortie de filière.

De même, lors de l'extrusion de mélanges de polymères incompatibles fondus, on doit souvent travailler avec une vitesse de
35 coalescence importante, ce qui rend l'extrusion des mélanges particulièrement difficile, surtout lorsqu'on veut préparer de fines fibres textiles. Les problèmes typiques observés dans l'étirage de mélange concernent le fléchissement des filaments à la sortie de la
40 filière, un gonflement excessif à la filière, un égouttement, des

variations de diamètre, des pulsations et analogue. On a attribué ces problèmes, dans un grand nombre de cas, à la non-uniformité du mélange due à la coalescence et aux réarrangements dans la matière fondue qui se produisent à diverses vitesses lors de l'écoulement
5 du polymère fondu de la zone de mélange à la zone de refroidissement où la structure est finalement stabilisée.

En conséquence, c'est un des objets principaux de la présente invention de fournir un procédé dans lequel on extrude au moins deux matières incompatibles fondues en objet en forme, ayant une
10 dispersion des matières respectives uniforme et sensiblement améliorée.

C'est un autre objet de l'invention de fournir un procédé d'extrusion d'objets en forme avec un gonflement réduit à la filière.

15 Un autre objet de l'invention est de fournir un procédé qui élimine sensiblement les gouttes et les fléchissements dans la zone fondue entre l'orifice de la filière et la zone où on refroidit la matière sous forme d'objets en forme.

Un autre objet de l'invention est de fournir un procédé d'ex-
20 trusion d'un mélange de deux matières incompatibles au moins dans lequel le produit en forme, du fait de la coalescence réduite, comporte un taux de rupture sensiblement réduit.

C'est encore un autre objet de l'invention de fournir un procédé de fabrication de rubans, de filaments ou de pellicules ayant
25 des propriétés améliorées, en ce qui concerne la résistance à la traction, au choc, à l'abrasion et d'autres propriétés.

C'est un autre objet de l'invention d'agrandir la gamme des conditions de traitement dans lesquelles on peut extruder un mélange de polymères incompatibles instables en filaments, en rubans ou
30 en pellicules.

D'autres objets, caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront dans la description qui va suivre donnée en relation avec les dessins ci-joints, dans lesquels :

35 La figure 1 représente schématiquement un dispositif d'extrusion de mélange de polymères classiques dans lequel on mélange des polymères incompatibles qu'on extrude ensuite.

La figure 2 est une vue schématique de la disposition de la plaque de filière selon l'invention avec un dispositif de dispersion placé dans l'orifice de la filière, et
40

La figure 3 est une variante dans laquelle le dispositif de

dispersion est placé juste au-dessus de l'orifice de la filière.

Le procédé de l'invention nécessite que la matière fondue, formée de deux ou plusieurs phases fondues à peu près immiscibles, soit repoussée sous pression de façon à s'écouler à travers un
5 filtre fin placé aussi près que possible ou dans l'orifice de la filière. Bien qu'on appelle l'élément inséré près l'orifice de la filière du nom de " filtre ", il est bien entendu que sa fonction importante n'est pas celle d'un filtre, dans le sens habituel où l'on désire enlever des matières indésirables de l'écoulement, mais
10 plutôt un dispositif permettant de donner une bonne dispersion des phases et d'empêcher la coalescence des polymères incompatibles respectifs et/ou d'une autre matière qui peut avoir été mélangée avec eux, par exemple des particules métalliques, avant que le mélange pénètre dans la zone formant la matière de la filière. Selon un
15 mode de réalisation préféré de l'invention, on place le filtre ou le dispositif de dispersion (qui peut être par exemple un jeu de tamis de filtres, une plaque poreuse, une garniture de sable et analogue), entre l'entrée de la filière et son orifice où on a le moins de chance d'observer de la coalescence avant le refroidisse-
20 ment de la forme.

Sur la figure 1, on a représenté schématiquement un bloc d'étirage classique 10 comprenant une première chambre 11 dans laquelle on mélange les polymères et une seconde chambre 12 dans laquelle on introduit le polymère ou le mélange avant l'étirage. Au
25 fond de la chambre 11 se trouve un filtre 13 dont le rôle essentiel est d'enlever du polymère les impuretés qui pourraient affecter l'extrusion du filament par les trous de filage 15 de la plaque 14. On a découvert qu'avec de nombreux mélanges de matières incompatibles, il se produit une importante coalescence dans la chambre 12, dont l'effet est de fournir un produit étiré dont la section varie
30 en composition. Selon l'invention, on a découvert que l'addition d'un dispositif de dispersion près de l'ouverture de la filière élimine sensiblement la coalescence dans le produit et donne en coupe une composition relativement homogène.

35 Sur la figure 2, la plaque de filière 20 comprend deux parties : la plaque principale 20 comportant les orifices de filière 25 et la plaque d'orifices 21 comportant des orifices coniques 22, ces orifices étant alignés sur les orifices 25. Entre les plaques 20 et 21, on dispose un élément de dispersion convenable 27 qui
40 donne une dispersion intime du mélange juste avant de lui donner sa

forme finale dans les ouvertures de filière 25, puis de le refroidir. Un dispositif de fixation 23 fixe la plaque 22 et l'élément 27 à la plaque 20.

Sur la figure 3, le dispositif de dispersion 37 se trouve au-dessus de l'orifice conique 32 qui fait partie intégrante des orifices de filière 35. L'élément 37 est fixé en place entre la plaque de filière 30 et la plaque de maintien 31 par des boulons 33. Il faut noter que les éléments 27 (figure 2) et 37 (figure 3) ne travaillent pas comme des filtres dans le sens habituel du terme. Les polymères sont filtrés convenablement précédemment de manière classique pour enlever toutes les matières solides ou étrangères qui pourraient boucher l'orifice de filière, contaminer d'une autre façon le mélange ou interférer avec l'extrusion du mélange. On voit que cette disposition de l'élément de dispersion près de l'orifice de filière permet de briser les particules qui sont plus grosses que les canaux dans l'élément et d'homogénéiser le mélange avant qu'il ne pénètre dans la zone critique de la sortie de filière où le polymère fondu doit supporter, sans se rompre, la tension d'étirage exercée par le dispositif de prise et la gravité.

Grâce à cet effet inhibiteur de la coalescence, due à la présence de l'élément de dispersion près de l'orifice de la filière, le temps du traitement par extrusion peut être modifié par rapport à ce qu'on considère comme avantageux, sans résultat contraire. Par exemple, ces modifications peuvent être un accroissement de la température qui donne souvent un accroissement de la vitesse de coalescence ; il est souvent nécessaire d'utiliser un accroissement de température lorsqu'on désire des vitesses de production plus élevées. Ainsi, la possibilité de travailler dans une gamme de températures plus grande (et avec des vitesses de coalescence supérieures) donne une réduction du prix de la production qui est un but important de l'invention.

Il sera sous-entendu que l'invention n'est pas limitée au procédé d'étirage de la matière fondue ; on peut aussi obtenir les différents avantages dans des procédés d'étirage à sec ou humide où on disperse au moins deux polymères incompatibles dans un support qu'on chasse après l'extrusion du mélange sous forme de fibre ou de pellicule. D'autres systèmes qu'on peut traiter par ces techniques comprennent des mélanges d'alliages fondus et de polymères, ou de verres à bas point de fusion et de polymères.

L'invention est illustrée par les exemples qui suivent :

EXEMPLE 1 A

On fait un premier mélange de Nylon 6 ayant un poids moléculaire moyen en nombre de 25.000 et du téréphtalate de polyéthylène ayant un poids moléculaire moyen en nombre de 8.000 sous forme de granulés dans un rapport en poids de 70 % de Nylon 6 à 30 % de téréphtalate de polyéthylène. On extrude le mélange avec une extrudeuse à vis dont les températures de cylindre et les températures de filière sont maintenues à 277 et 282°C respectivement.

La vis d'extrusion de 25,4 mm de diamètre tourne à 50 tours/mn et le débit à travers une pompe volumétrique et la filière d'extrusion est égal à 38 g/mn. On place un filtre juste après la pompe volumétrique pour filtrer les particules solides ou d'impuretés du mélange fondu ; on place un dispositif de dispersion juste avant le capillaire de filière pour effectuer une dispersion très poussée du mélange. On maintient le débit permanent dans le capillaire de filière à travers la nouvelle filière d'extrusion schématiquement représentée sur la figure 2. La filière a un angle d'entrée total de 60°, une longueur de capillaire de 6,1 mm et un diamètre de 1,52mm. On place entre l'intersection de l'entrée de filière et du capillaire pour servir comme dispositif de dispersion 27 des écrans en fils fins de 39 mailles par cm. Le gonflement à la filière de la matière extrudée, défini comme étant le rapport de la section de la matière extrudée à la section du capillaire, est calculée comme étant 2,3.

L'extrusion est permanente et ne comporte ni pulsation ni égouttement. La variation du diamètre de la matière extrudée est inférieure à 1 %. Une étude photomicroscopique de la fibre extrudée montre des particules de polyester fines de diamètre moyen égal à 1 micron uniformément dispersées dans une matrice en Nylon.

EXEMPLE 1 B

On recommence l'opération de l'exemple 1 A, sauf qu'on n'utilise pas le dispositif de dispersion 27. Le gonflement à la matrice observé est supérieur de 175 % à celui de l'exemple 1 A.

La matière extrudée ne s'écoule pas d'une façon régulière et est pulsée à 25 pulsations/mn ; elle s'égoutte une fois toutes les deux minutes. La variation du diamètre de la matière extrudée dépasse 150 %.

Une étude photomicroscopique du produit montre de grands agglomérats ou la coalescence de particules de polyester ayant entre 1 et 10 microns dans une matrice de Nylon.

EXEMPLE 2 A

On recommence l'opération de l'exemple 1 A en réduisant le diamètre du capillaire à 1,02 mm, avec un débit de 17,5 g/mn. Le gonflement mesuré est de 4,2. L'écoulement est régulier et on n'observe pas de pulsations.

5

EXEMPLE 2 B

On recommence l'opération de l'exemple 2 A en supprimant le dispositif 27. Le gonflement est de 19, ce qui montre une augmentation de 370 % par rapport à l'exemple 2 A. On mesure une pulsation de 35 coups/mn, et une goutte tombe chaque demi-minute environ.

10

La présente invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation qui viennent d'être décrits, elle est au contraire susceptible de variantes et de modifications qui apparaîtront à l'homme de l'art.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour extruder des objets en forme à partir d'une matière fondue formée d'un mélange d'au moins deux matières incompatibles à travers une filière de mise en forme, caractérisé en ce qu'on fait passer la matière fondue à travers un élément favorisant la dispersion, placé en amont et de façon immédiatement contiguë à la bouche de la filière de mise en forme pour effectuer une dispersion homogène des matières incompatibles avant leur mise en forme.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les éléments du mélange comprennent au moins deux polymères sensiblement immiscibles.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'objet moulé est une fibre et en ce que l'élément favorisant la dispersion est placé entre l'orifice et la partie donnant la forme de la filière.

